



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①2 Übersetzung der  
europäischen Patentschrift

⑧7 EP 0 402 901 B1

⑩ DE 690 03 879 T 2

⑤1 Int. Cl.<sup>8</sup>:  
C 08 J 5/18  
C 08 J 9/00  
B 29 C 67/20

②1	Deutsches Aktenzeichen:	690 03 879.8
⑥6	Europäisches Aktenzeichen:	90 111 206.0
⑥6	Europäischer Anmeldetag:	13. 6. 90
⑧7	Erstveröffentlichung durch das EPA:	19. 12. 90
⑧7	Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	13. 10. 93
④7	Veröffentlichungstag im Patentblatt:	10. 2. 94

DE 690 03 879 T 2

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1  
15.06.89 JP 150379/89

⑦3 Patentinhaber:  
Sumitomo Electric Industries, Ltd., Osaka, JP

⑦4 Vertreter:  
Grünecker, A., Dipl.-Ing.; Kinkeldey, H., Dipl.-Ing.  
Dr.-Ing.; Stockmair, W., Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Ae.E. Cal  
Tech; Schumann, K., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Jakob,  
P., Dipl.-Ing.; Bezold, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;  
Meister, W., Dipl.-Ing.; Hilgers, H., Dipl.-Ing.;  
Meyer-Plath, H., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Ehnold, A.,  
Dipl.-Ing.; Schuster, T., Dipl.-Phys.;  
Vogelsang-Wenke, H., Dipl.-Chem. Dipl.-Biol.Univ.  
Dr.rer.nat.; Goldbach, K., Dipl.-Ing.Dr.-Ing.;  
Aufenanger, M., Dipl.-Ing.; Klitzsch, G., Dipl.-Ing.,  
Pat.-Anwälte, 80538 München

⑧4 Benannte Vertragsstaaten:  
DE, FR, GB

⑦2 Erfinder:  
Harada, Akira, c/o Sumatori Works of,  
Mumatori-cho Sennan-gun Osaka, JP; Mano,  
Hiroshi, c/o Sumatori Works of, Mumatori-cho  
Sennan-gun Osaka, JP

⑤4 Poröses Material aus Polytetrafluorethylen und Verfahren zu dessen Herstellung.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 690 03 879 T 2

5 EP 6247  
90 111 206.0  
Sumitomo Electric ...

10 Die vorliegende Erfindung betrifft ein poröses Polyte-  
trafluoroethylen(PTFE)-Material für die Verwendung als  
Filter für die Präzisions-Filtration und für andere Anwen-  
dungszwecke. Sie betrifft insbesondere ein poröses PTFE-  
15 Material mit einer hohen Porosität und mit verhältnismäßig  
großen Porendurchmessern sowie ein Verfahren zur Herstel-  
lung dieses porösen Materials.

Membranfilter aus porösem PTFE, wie sie derzeit auf dem  
20 Markt erhältlich sind, weisen im allgemeinen durchschnitt-  
liche Porendurchmesser in dem Bereich von etwa 0,1 bis 10  
 $\mu\text{m}$  auf, wobei der maximale durchschnittliche  
Porendurchmesser höchstens 10  $\mu\text{m}$  beträgt. Neuerdings be-  
steht jedoch ein Bedarf für die Entwicklung eines PTFE-  
25 Membranfilters mit einem größeren durchschnittlichen Po-  
rendurchmesser. Für die Verwendung als Luftfilter in sau-  
beren Räumen oder dgl. müssen Membranfilter geringe Druck-  
verluste aufweisen. Außerdem sind poröse PTFE-Materialien  
am besten geeignet für die Verwendung als Umhüllungsmate-  
30 rial für Ultrahochgeschwindigkeits-Koaxialkabel, und je  
höher ihre Porosität ist, um so höher ist das Leistungs-  
vermögen der Kabel.

Unter den konventionellen Verfahren zur Herstellung von  
35 porösen PTFE-Materialien besteht ein repräsentatives Ver-  
fahren darin, ungesintertes geformtes PTFE, das ein flüs-  
siges Gleit- bzw. Schmiermittel enthält, auf etwa 327°C

oder mehr zu erhitzen, während das PTFE in einem mindestens uniaxial verreckten Zustand gehalten wird (wie in JP-B-42-13 560 beschrieben). (Unter dem hier verwendeten Ausdruck "JP-B" ist eine "geprüfte japanische Patentpublikation" zu verstehen). Nach diesem Verfahren wurden  
5 bisher üblicherweise PTFE-Polymere mit durchschnittlichen Molekulargewichten (zahldurchschnittlichen Molekulargewichten) von bis zu 2 000 000 oder mehr, die eine gute Verstreckbarkeit aufweisen, verwendet und die Porosität  
10 kann durch Änderung des Grades der Verstreckung eingestellt (kontrolliert) werden. Dieses Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß die Verstreckung von ungesintertem geformtem PTFE nur bei beschränkten Graden der Verstreckung durchgeführt werden kann und daß daher die Porosität auch  
15 nur in einem beschränkten Umfange erhöht wird.

Es wurde bereits ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem gesintertes geformtes PTFE getempert (wärmebehandelt) wird, um seine Kristallinität zu erhöhen, und das PTFE dann  
20 uniaxial verreckt wird, um dadurch eine poröse PTFE-Membran herzustellen, die Mikroporen aufweist (wie in JP-B-53-42 794 beschrieben). Da das Verrecken jedoch nicht mit höheren Verreckungsgraden durchgeführt werden kann, können nur Membranen mit einer niedrigen Porosität und mit  
25 einer geringen Permeabilität (Durchlässigkeit) erhalten werden.

Ein vor kurzem vorgeschlagenes Verfahren besteht darin, eine poröse PTFE-Membran mit Mikroporen mit einer hohen  
30 Porosität herzustellen durch Verwendung von PTFE mit niedrigem Molekulargewicht, das eine geringe Verstreckbarkeit besitzt (wie in JP-A-64-78 823 beschrieben). (Der hier verwendete Ausdruck "JP-A" steht für eine "ungeprüfte publizierte japanische Patentanmeldung"). Bei diesem Verfahren  
35 wird eine spezielle Arbeitsweise angewendet, die umfaßt das Formen eines feinen PTFE-Pulvers mit einem zahldurchschnittlichen Molekulargewicht von 1 000 000 oder

weniger durch Pastenextrusion, das Sintern des geformten PTFE und das anschließende Wärmebehandeln zur Erhöhung der Kristallinität desselben und danach das mindestens uniaxiale Verstrecken des resultierenden PTFE. Dieses Verfahren ist jedoch dazu bestimmt, poröse Membranen mit kleinen durchschnittlichen Porendurchmessern herzustellen und es ist beschränkt in bezug auf die Erhöhung der Porosität.

Wie vorstehend angegeben, ist bisher kein Verfahren bekannt, das sich eignet für die Herstellung eines porösen PTFE-Materials mit einer hohen Porosität und einem großen durchschnittlichen Porendurchmesser.

#### Zusammenfassung der Erfindung

Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben umfangreiche Untersuchungen durchgeführt mit dem Ziel, ein poröses PTFE-Material zu finden, das eine hohe Porosität und große Porendurchmesser hat, so daß es den obengenannten neueren Anforderungen genügt. Als Ergebnis wurde gefunden, daß durch Verwendung eines Gemisches aus einem PTFE mit einem hohen Molekulargewicht, das ein zahlendurchschnittliches Molekulargewicht von 2 000 000 oder mehr aufweist, und einem PTFE mit einem niedrigen Molekulargewicht, das ein zahlendurchschnittliches Molekulargewicht von 1 000 000 oder weniger aufweist, ein poröses Material mit einer hohen Porosität und verhältnismäßig großen Porendurchmessern erhalten werden kann durch übliche Pastenextrusion, Verstreckung und dgl. Es war überraschend, daß ein PTFE mit einem niedrigen Molekulargewicht, das ein zahlendurchschnittliches Molekulargewicht von 1 000 000 oder weniger aufweist und eine geringe Verstreckbarkeit besitzt, im ungesinterten Zustand gut verstreckt werden kann, auch wenn es mit einem PTFE mit einem hohen Molekulargewicht gemischt vorliegt, unter Bildung eines porösen Materials mit einem für die Praxis ausreichenden Leistungsvermögen. Im Hinblick auf die Tatsachen, daß (a) das Verfahren, bei dem

ein PTFE mit einem niedrigen Molekulargewicht gesintert, kristallisiert und dann verstreckt wird (wie es in JP-A-64-78 823 beschrieben ist), poröse Materialien mit kleinen durchschnittlichen Porendurchmessern ergibt, und (b) die

5 Erhöhung der Porosität und des durchschnittlichen Porendurchmessers begrenzt sind, selbst wenn ein PTFE mit einem hohen Molekulargewicht verwendet wird, ist es überraschend, daß ein poröses PTFE-Material erhalten werden kann, das eine höhere Porosität als die konventionellen

10 Materialien aufweist und das auch große Porendurchmesser hat, wenn man ein PTFE mit einem niedrigen Molekulargewicht mit einem PTFE mit einem hohen Molekulargewicht kombiniert.

15 Darauf beruht die vorliegende Erfindung.

Ein Ziel der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein poröses PTFE-Material mit einem hohen Hohlraum-Gehalt und einem großen durchschnittlichen Porendurchmesser zu schaffen.

20 fen.

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung des obengenannten porösen PTFE-Materials zur Verfügung zu stellen.

25 Weitere Ziele und Effekte der vorliegenden Erfindung gehen aus der folgenden Beschreibung hervor.

Gemäß einem Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein poröses Polytetrafluoroethylen-Material, das mindestens

30 uniaxial verstreckt worden ist und umfaßt bzw. besteht aus einem Gemisch aus Polytetrafluoroethylen mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 2 000 000 oder mehr und Polytetrafluoroethylen mit einem zählendurchschnittlichen Molekulargewicht von 1 000 000 oder weniger.

35

Gemäß einem anderen Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines porösen Polytetrafluoroethylen-Materials, das die folgenden Stufen umfaßt: Formen eines Gemisches, das umfaßt oder besteht aus  
5 einem feinen Polytetrafluoroethylen-Pulver mit einem zählenddurchschnittlichen Molekulargewicht von 2 000 000 oder mehr, einem feinen Polytetrafluoroethylen-Pulver mit einem zählenddurchschnittlichen Molekulargewicht von 1 000 000 oder weniger und einem flüssigen Gleit- bzw. Schmiermittel  
10 zu einer vorgegebenen Gestalt; anschließendes mindestens uniaxiales Verstrecken des geformten Gemisches in einem ungesinterten Zustand; und nachfolgendes Wärmebehandeln des verstreckten Gemisches bei einer Temperatur nicht unterhalb des Schmelzpunkts des Polytetrafluoroethylens.

15

#### Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Die Erfindung wird nachstehend im Detail beschrieben.

20 Unter dem hier verwendeten Ausdruck "durchschnittliches Molekulargewicht" ist das "zählenddurchschnittliche Molekulargewicht" zu verstehen.

Erfindungsgemäß wird ein Gemisch aus einem feinen hochmolekularen PTFE-Pulver mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 2 000 000 oder mehr und einem feinen niedermolekularen PTFE-Pulver mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 1 000 000 oder weniger als PTFE-Ausgangsmaterialien verwendet.

30

PTFE-Polymere mit durchschnittlichen Molekulargewichten von 2 000 000 oder mehr wurden bisher üblicherweise in großem Umfang als Ausgangsmaterial für die Herstellung von porösen PTFE-Materialien verwendet. PTFE-Polymere mit  
35 nem niedrigen Molekulargewicht, die durchschnittliche Molekulargewichte von weniger als 2 000 000, insbesondere weniger als 1 000 000, aufweisen, wurden bisher nicht all-

- gemein für die Herstellung von porösen Materialien verwendet, da sie eine geringe Verstreckbarkeit im ungesinterten Zustand aufweisen, und deshalb wurden bisher für diesen Verwendungszweck hochmolekulare PTFE-Polymere mit durchschnittlichen Molekulargewichten von 2 000 000 bis 20 000 000 verwendet. Ein solches hochmolekulares PTFE-Polymer für generelle Zwecke kann erfindungsgemäß als PTFE mit hohem Molekulargewicht verwendet werden.
- 10 Andererseits müssen die erfindungsgemäß verwendeten PTFE mit niedrigem Molekulargewicht ein durchschnittliches Molekulargewicht von 1 000 000 oder weniger aufweisen, wobei das bevorzugte feine PTFE-Pulver ein durchschnittliches Molekulargewicht von 200 000 bis 1 000 000 hat.
- 15 Die Differenz zwischen dem durchschnittlichen Molekulargewicht des hochmolekularen PTFE und demjenigen des niedermolekularen PTFE beträgt vorzugsweise 1 000 000 oder mehr und insbesondere 3 000 000 oder mehr.
- 20 Obgleich der Mechanismus, der zur Bildung eines porösen Materials mit einer hohen Porosität und großen Porendurchmessern gemäß der vorliegenden Erfindung führt, bisher noch nicht aufgeklärt worden ist, kann angenommen werden,
- 25 daß das PTFE mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 2 000 000 oder mehr zur Bildung der Gerüststruktur des porösen Materials durch Verstreckung beiträgt, während das PTFE mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 1 000 000 oder weniger zum Zeitpunkt der Verstreckung dazu
- 30 beiträgt, eine hohe Porosität und große Porendurchmesser zu erzielen. Wenn daher das durchschnittliche Molekulargewicht des niedermolekularen PTFE 1 000 000 übersteigt, wird es schwierig, die Ziele der vorliegenden Erfindung zu erreichen.
- 35 Das Verhältnis zwischen dem hochmolekularen PTFE (PTFE mit hohem Molekulargewicht) und dem niedermolekularen PTFE

(PTFE mit niedrigem Molekulargewicht) in dem Gemisch aus beiden kann zweckmäßig festgelegt werden in Abhängigkeit von dem gewünschten Hohlraumgehalt und dem gewünschten durchschnittlichen Porendurchmesser. Je größer der Anteil an niedermolekularem PTFE ist, um so höher ist die resultierende Porosität, um so schlechter ist jedoch die Ver-  
5 streckbarkeit des Gemisches. Daher beträgt die Menge des niedermolekularen PTFE, unter der Annahme, daß die Menge des Gemisches 100 Gew.-Teile beträgt, im allgemeinen 90 bis 10 Gew.-Teile auf 10 bis 90 Gew.-Teile des hochmoleku-  
10 laren PTFE, vorzugsweise 85 bis 20 Gew.-Teile auf 15 bis 80 Gew.-Teile des hochmolekularen PTFE und besonders bevorzugt 80 bis 30 Gew.-Teile auf 20 bis 70 Gew.-Teile des hochmolekularen PTFE. Das heißt mit anderen Worten, das  
15 Gewichtsverhältnis zwischen dem niedermolekularen PTFE und dem hochmolekularen PTFE in dem Gemisch beträgt im allgemeinen 90/10 bis 10/90, vorzugsweise 85/15 bis 20/80, besonders bevorzugt 80/20 bis 30/70.

20 Das hochmolekulare PTFE und das niedermolekulare PTFE können jeweils eine Kombination aus zwei oder mehr Arten von PTFE-Polymeren mit unterschiedlichen Molekulargewichten sein. Unter dem hier verwendeten Ausdruck "feines PTFE-Pulver" ist ein Pulver zu verstehen, das gebildet wird  
25 durch Koagulieren einer durch Emulsionspolymerisation erhaltenen PTFE-Dispersion.

Als flüssiges Gleit- bzw. Schmiermittel können verschiedene Arten von Schmiermitteln, wie sie üblicherweise in  
30 dem Pastenextrusionsverfahren eingesetzt werden, verwendet werden.

Zu Beispielen für solche Gleit- bzw. Schmiermittel gehören Petroleum-Lösungsmittel und Kohlenwasserstofföle, wie Lö-  
35 sungsmittel-Naphtha und Weißöl, Toluole, Ketone, Ester, Siliconöl, Fluorkohlenstofföle, Lösungen, die durch Auflösen von Polymeren, wie Polyisobutylen und Polyisopren, in



diesen Lösungsmitteln erhalten werden, ein Gemisch von zwei oder mehr derselben und Wasser oder wäßrige Lösungen, die ein oberflächenaktives Agens enthalten. Unter diesen werden Lösungsmittel-Naphtha und Weißöl erfindungsgemäß  
5 bevorzugt verwendet.

Das Mischungsverhältnis zwischen dem flüssigen Gleit- bzw. Schmiermittel und dem PTFE-Gemisch kann innerhalb des Bereiches ausgewählt werden, wie er allgemein in dem konventionellen Pastenextrusionsverfahren angewendet wird. Im  
10 allgemeinen beträgt die Menge des flüssigen Gleit- bzw. Schmiermittels vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-Teile, insbesondere 20 bis 30 Gew.-Teile, auf 100 Gew.-Teile des PTFE-Gemisches.

15 Erfindungsgemäß wird ein poröses Material hergestellt durch Formen eines Gemisches, das enthält oder besteht aus einem feinen PTFE-Pulver mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 2 000 000 oder mehr, einem feinen PTFE-  
20 Pulver mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 1 000 000 oder weniger und einem flüssigen Gleit- bzw. Schmiermittel zu einer vorgegebenen Gestalt, anschließen- des mindestens uniaxiales Verstrecken des geformten Gemisches im ungesinterten Zustand und nachfolgende Wärmebe-  
25 handlung des verstreckten Gemisches bei einer Temperatur, die nicht unterhalb des Schmelzpunktes von Polytetrafluoroethylen liegt.

Das Verfahren zum Mischen des feinen hochmolekularen PTFE-  
30 Pulvers mit dem feinen niedermolekularen PTFE-Pulver unterliegt keinen speziellen Beschränkungen. So werden beispielsweise die feinen PTFE-Pulver und ein flüssiges Gleit- bzw. Schmiermittel in einen verschlossenen Behälter eingeführt und gemischt unter Bildung einer Mischung, oder  
35 eine Dispersion des PTFE mit dem hohen Molekulargewicht und eine Dispersion des PTFE mit dem niedrigen Molekulargewicht, die getrennt durch Emulsionspolymerisation her-

gestellt worden sind, werden miteinander gemischt und dann getrocknet zur Bildung einer Mischung.

5 Ein flüssiges Gleit- bzw. Schmiermittel wird mit dem feinen PTFE-Pulvergemisch gemischt und die resultierende Mischung wird zu einer vorgegebenen Gestalt geformt unter Anwendung des Pastenextrusionsverfahrens, wie in JP-B-42-13 560 beschrieben, oder auf irgendeine andere konventionelle Weise.

10 Im allgemeinen wird dieses Gemisch zu einer vorgegebenen Gestalt geformt durch Vorformen (Vorformen unter Druck) des Gemisches bei einem Druck von beispielsweise etwa 1 bis 50 kg/cm<sup>2</sup> und die Vorform wird dann mit einem Pasten-  
15 extruder extrudiert, mit Kalandervalzen oder dgl. ausgewalzt oder extrudiert und dann ausgewalzt.

Die Gestalt des geformten Gemisches unterliegt keinen Beschränkungen und es kann sich dabei handeln um eine Folie  
20 (Platte), ein Rohr, einen Stab, einen Streifen, einen Film oder andere. Durch Auswalzen können dünne Folien erhalten werden.

Das so erhaltene ungesinterte geformte Gemisch wird dann  
25 mindestens uniaxial verstreckt, nachdem das flüssige Gleit- bzw. Schmiermittel entfernt worden ist, oder ohne Entfernung des Gleit- bzw. Schmiermittels.

Die Verstreckung kann durchgeführt werden, während das  
30 flüssige Gleit- bzw. Schmiermittel in dem Gemisch enthalten ist, oder nachdem das Gleit bzw. Schmiermittel durch Verdampfung, Extraktion und dgl. entfernt worden ist. Zur Entfernung des flüssigen Gleit- bzw. Schmiermittels durch Erhitzen wird das geformte Gemisch im allgemeinen bei 200  
35 bis 330°C durch einen Heizofen hindurchgeführt. Für den Fall, daß ein flüssiges Gleit- bzw. Schmiermittel mit einem verhältnismäßig hohen Siedepunkt verwendet worden ist,

ist die Entfernung durch Extraktion bevorzugt. Wenn eine Verstreckung durchgeführt wird, während das flüssige Gleit- bzw. Schmiermittel in dem geformten Gemisch enthalten ist, wird das flüssige Gleit- bzw. Schmiermittel in der Regel vor der nachfolgenden Wärmebehandlung entfernt. Wenn jedoch das darin enthaltene flüssige Gleit- bzw. Schmiermittel einen verhältnismäßig hohen Siedepunkt hat, wie z.B. ein Siliconöl oder ein Fluorkohlenstoff, kann das flüssige Gleit- bzw. Schmiermittel gleichzeitig mit der Wärmebehandlung entfernt werden.

Das Verstrecken des geformten Gemisches mit einer vorgegebenen Gestalt kann erzielt werden durch mechanisches Expandieren des geformten Gemisches unter Anwendung konventioneller Verfahren. Im Falle einer Folie kann beispielsweise das Verstrecken durchgeführt werden durch Einstellen der Aufwickel-Geschwindigkeit, so daß sie höher ist als die Zuführungsgeschwindigkeit, wenn die Folie von einer Rolle auf eine andere aufgewickelt wird, oder indem man zwei gegenüberliegende Seiten der Folie festhält und die Folie expandiert, um so den Abstand zwischen den beiden Seiten zu vergrößern. Im Falle eines Rohres oder eines Stabes wird das Verstrecken leicht dadurch erzielt, daß man das Rohr oder den Stab in seiner Längsrichtung expandiert. Es können verschiedene Verstreckungsmethoden angewendet werden, beispielsweise eine Mehrstufen-Verstreckung, eine aufeinanderfolgende biaxiale Verstreckung und eine gleichzeitige biaxiale Verstreckung.

Die Verstreckungstemperatur ist im allgemeinen nicht höher als der Schmelzpunkt des PTFE. Wenn jedoch die Verstreckung in einer trockenen heißen Atmosphäre, beispielsweise in einem Heizofen, durchgeführt wird, kann die Verstreckung in einer Atmosphäre mit einer Temperatur durchgeführt werden, die nicht unterhalb des Schmelzpunktes liegt, wegen der niedrigen Wärmeleitfähigkeit von PTFE.

Das geformte Gemisch wird im allgemeinen auf das 1,5-fache (bezogen auf die Fläche) oder mehr verstreckt, zur Erzielung eines hohen Hohlraumvolumens ist es jedoch bevorzugt, sie auf das 5-fache (bezogen auf die Fläche) oder mehr zu verstrecken. Im Falle der biaxialen Verstreckung ist es bevorzugt, das geformte Gemisch in einer Richtung auf das 2- bis 10-fache (bezogen auf die Länge) zu verstrecken, wobei das Verhältnis zwischen der Verstreckung in der Längsrichtung und der Verstreckung in der Querrichtung in dem Bereich von  $1/5$  bis  $5/1$  liegt.

Das so verstreckte poröse PTFE-Material wird bei einer Temperatur nicht unterhalb etwa  $327^{\circ}\text{C}$  wärmebehandelt, bei der es sich um den Schmelzpunkt von PTFE handelt, während das poröse Material im verstreckten Zustand gehalten wird. Wenn es auf  $327^{\circ}\text{C}$  oder mehr erhitzt wird, neigt das verstreckte poröse PTFE-Material zum Schrumpfen, und wenn man es liegen läßt, ohne eine Wärmebehandlung durchzuführen, schrumpft es so, daß seine poröse Struktur verschwindet oder ungleichmäßig wird. Aus diesen Gründen wird das poröse PTFE-Material im verstreckten Zustand wärmebehandelt. Die Wärmebehandlung kann unter Anwendung konventioneller Methoden durchgeführt werden. Die Wärmebehandlung wird vorzugsweise durchgeführt, indem man das poröse PTFE-Material in einem Heizofen mit einer Temperatur von beispielsweise  $350$  bis  $550^{\circ}\text{C}$  für eine Zeitspanne von mehreren 10 Sekunden bis mehreren 10 Minuten hält. Die geformten Materialien werden meistens durch die Wärmebehandlung bei diesen Temperaturen gesintert.

Das auf diese Weise wärmebehandelte poröse Material kann weiter verstreckt werden, wodurch die Porosität noch weiter erhöht werden kann.

Zusätzlich zu dem flüssigen Gleit- bzw. Schmiermittel können auch Additive und Füllstoffe dem PTFE-Gemisch vor dem Formen und Verstrecken einverleibt werden. So können bei-

spielsweise färbende Pigmente zugegeben werden und andere Zusätze und Füllstoffe, wie anorganische Füllstoffe, beispielsweise Ruß, Graphit, Siliciumdioxid, Asbest, Glaspulver, Glasfasern, Silicate und Carbonate, Metallpulver, Metalloxide und Metallsulfide, eingearbeitet werden zur Verbesserung der Verschleißbeständigkeit, zur Verhinderung des Schmelzfließens bei niedriger Temperatur und zur Erleichterung der Bildung von Poren und für andere Zwecke. Zum Zwecke der Förderung der Bildung einer porösen Struktur können ferner Substanzen in Form eines Pulvers oder einer Flüssigkeit eingearbeitet werden, die entfernt oder zersetzt werden können durch Erhitzen, Extraktion, Auflösung und dgl., wie Ammoniumchlorid, Natriumchlorid und andere Kunststoffe und Kautschuke.

Das erfindungsgemäße PTFE-Material ist dadurch charakterisiert, daß es eine hohe Porosität und einen verhältnismäßig großen durchschnittlichen Porendurchmesser aufweist. Obgleich die Eigenschaften variieren in Abhängigkeit von dem Mischungsverhältnis zwischen dem hochmolekularen PTFE und dem niedermolekularen PTFE und in Abhängigkeit von den Verstreckungsbedingungen und dgl., kann beispielsweise ein poröses PTFE-Material mit einer Porosität von bis zu 80 % oder mehr, vorzugsweise von 85 bis 90 %, und mit einem durchschnittlichen Porendurchmesser von bis zu 15  $\mu\text{m}$  oder mehr, vorzugsweise von 20 bis 30  $\mu\text{m}$ , erhalten werden. Diese porösen Materialien können in verschiedenen Formen vorliegen, z.B. in Form einer Folie (Platte) und in Form eines Rohres, und sie können verschiedene Dicken aufweisen innerhalb des Bereiches von extrem geringen Dicken bis zu mehreren Hundert  $\mu\text{m}$  oder mehr.

Das erfindungsgemäße poröse PTFE-Material kann daher auf den verschiedensten Gebieten eingesetzt werden, beispielsweise als Membranfilter mit einem niedrigen Druckverlust, als Umhüllungsmaterial für Ultrahochgeschwindigkeits-Koaxialkabel, als Diaphragma, als schmierendes Gleitelement

und als Binde- bzw. Klebemittel. Das erfindungsgemäße poröse PTFE-Material ist auch geeignet für solche Anwendungszwecke, bei denen poröse Materialien verwendet werden, nachdem ihre Poren durch andere Substanzen ausgefüllt worden sind. So ist beispielsweise ein erfindungsgemäßes poröses PTFE-Material, an dem ein Pigment fixiert worden ist, geeignet für die Verwendung als Hintergrund-Reflektor einer elektrochromen Anzeige.

- 10 Die vorliegende Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele näher erläutert, ohne jedoch auf diese Beispiele beschränkt zu sein.

15 In den Beispielen und Vergleichsbeispielen wurden die Porositäten und durchschnittlichen Porendurchmesser wie folgt bestimmt.

#### Porosität

- 20 Gemäß ASTM-D-792 wurde die Porosität erhalten aus dem in Wasser gemessenen spezifischen Gewicht (scheinbares spezifisches Gewicht) und dem spezifischen Gewicht von PTFE. Je höher die Porosität, um so besser ist die Permeabilität.

#### 25 Durchschnittlicher Porendurchmesser

Gemäß ASTM-F-316-80 wurde die Porendurchmesser-Verteilung erhalten und der durchschnittliche Porendurchmesser wurde daraus errechnet.

30

#### Beispiel 1

- 400 g feines PTFE-Pulver F-104 (zahlendurchschnittliches Molekulargewicht 4 000 000 bis 5 000 000), hergestellt von der Firma Daikin Industries, Ltd., Japan, wurde mit 600 g feinem PTFE-Pulver CD-4 (zahlendurchschnittliches Molekulargewicht 500 000), hergestellt von der Firma Asahi Glass

Co., Ltd., Japan, gemischt und dieses Gemisch wurde ferner mit 260 g Lösungsmittelnaphtha als flüssigem Gleit- bzw. Schmiermittel gemischt.

- 5 Das resultierende Gemisch wurde bei einem Druck von 50 kg/cm<sup>2</sup> unter Druck vorgeformt, danach mit einem Pastenextruder extrudiert und dann durch Auswalzen zu einer Folie mit einer Dicke von 0,3 mm geformt. Diese Folie wurde wärmegetrocknet, indem man sie durch einen Heizofen mit  
10 einer Temperatur von 200°C hindurchführte, um das Lösungsmittelnaphtha daraus zu entfernen.

Die resultierende Folie wurde uniaxial (in der Längsrichtung) in einem Verstreckungsgrad von 100 % (2-fach) ver-  
15 streckt mittels einer Verstreckungsvorrichtung vom Walzen-Typ, der auf etwa 275°C erhitzt war, und dann in der gleichen Richtung weiter verstreckt in einem Verstreckungsgrad von 200 % (3-fach, bezogen auf den Zustand nach dem ersten Verstrecken) mit einer Verstreckungsvorrichtung vom Wal-  
20 zen-Typ, die auf etwa 200°C erhitzt worden war. Die so verstreckte Folie wurde 1 min lang auf etwa 500°C erhitzt, während sie im verstreckten Zustand gehalten wurde, wodurch die Folie gesintert wurde.

- 25 Das so erhaltene poröse PTFE-Material in Form einer Folie wies eine Dicke von 90 µm, eine Porosität von 90 % und einen durchschnittlichen Porendurchmesser von 20 µm auf.

#### Vergleichsbeispiel 1

- 30 Ein poröses PTFE-Material wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 hergestellt, jedoch mit der Ausnahme, daß 1000 g eines feinen hochmolekularen PTFE-Pulvers F-104, hergestellt von der Firma Daikin Industries,  
35 Ltd., als PTFE verwendet wurden. Als Ergebnis erhielt man ein poröses Material mit unerwünschten Eigenschaften, des-

sen Porosität 80 % betrug und dessen durchschnittlicher Porendurchmesser 5  $\mu\text{m}$  betrug.

### Beispiel 2

5 200 g eines feinen PTFE-Pulvers F-104, hergestellt von der Firma Daikin Industries, Ltd., wurden mit 800 g eines feinen PTFE-Pulvers CD-4, hergestellt von der Firma Asahi Glass Co., Ltd., gemischt und dieses Gemisch wurde weiter  
10 mit 260 g Lösungsmittelnaphtha gleichförmig gemischt. Auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 wurde das resultierende Gemisch unter Druck vorgeformt, anschließend extrudiert und dann durch Walzen zu einer Folie mit einer Dicke von 0,1 mm geformt. Diese Folie wurde wärmegetrocknet zur  
15 Entfernung des Lösungsmittelnaphthas, anschließend in Längsrichtung in einem Verstreckungsgrad von 100 % (2-fach) verstreckt mittels einer Verstreckungsvorrichtung vom Walzen-Typ, die auf etwa 150°C erhitzt worden war, und dann in der gleichen Richtung weiter verstreckt in einem  
20 Verstreckungsgrad von 300 % (4-fach, bezogen auf den Zustand nach dem ersten Verstrecken) in einer Atmosphäre von etwa 330°C.

Die auf diese Weise verstreckte Folie wurde 1 min lang auf  
25 etwa 500°C erhitzt, während sie im verstreckten Zustand gehalten wurde, wodurch die Folie sinterte. Nach der Wärmebehandlung wurde die Folie in der seitlichen Richtung in einem Verstreckungsgrad von 50 % in einer Atmosphäre von 150°C weiter verstreckt.

30 Die so erhaltene biaxial verstreckte poröse PTFE-Folie wies eine Dicke von 50  $\mu\text{m}$ , eine Porosität von 92 % und einen durchschnittlichen Porendurchmesser von 30  $\mu\text{m}$  auf.

35 Diese poröse Folie wurde als Luftfilter bewertet und es wurde gefunden, daß sie einen Druckverlust (Luftströmungsgeschwindigkeit 5,33 cm/s) von 6 mm H<sub>2</sub>O und eine Einfang-



rate von 0,3  $\mu\text{m}$ -Teilchen (Luftströmungsgeschwindigkeit 5,33 cm/s) von 95 % aufwies.

### Vergleichsbeispiel 2

5 Es wurde ein poröses PTFE-Material unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 2 hergestellt, jedoch mit der Ausnahme, daß 1000 g eines hochmolekularen feinen PTFE-Pulvers F-104, hergestellt von der Firma Daikin Industries, Ltd., als PTFE verwendet wurde. Als Ergebnis wies  
10 das so erhaltene poröse Material unerwünschte Eigenschaften auf, wobei die Dicke 40  $\mu\text{m}$  betrug, die Porosität 83 % betrug und der durchschnittliche Porendurchmesser 10  $\mu\text{m}$  betrug.

15

### Beispiel 3

350 g eines feinen PTFE-Pulvers F-104, hergestellt von der Firma Daikin Industries, Ltd., wurden mit 650 g eines feinen PTFE-Pulvers CD-4, hergestellt von der Firma Asahi  
20 Glass Co., Ltd., gemischt und dieses Gemisch wurde mit 230 g Lösungsmittelnaphtha gleichmäßig gemischt. Auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 wurde das resultierende Gemisch unter Druck vorgeformt, anschließend extrudiert und  
25 dann durch Auswalzen zu einer Folie mit einer Dicke von 0,1 mm geformt. Diese Folie wurde wärmegetrocknet zur Entfernung des Lösungsmittelnaphthas, anschließend wurde sie in Längsrichtung in einem Verstreckungsgrad von 100 % (2-fach) verstreckt mittels Kalanders-Walzen, die auf etwa  
30 150°C erhitzt worden waren, und dann wurde sie in der gleichen Richtung in einem Verstreckungsgrad von 200 % (3-fach, bezogen auf den Zustand nach dem ersten Verstrecken) weiter verstreckt in einer Atmosphäre von etwa 330°C. Diese verstreckte Folie wurde 1 min lang auf etwa 500°C  
35 erhitzt, während sie im verstreckten Zustand gehalten wurde, wodurch die Folie sinterte.

Die so erhaltene poröse Folie wies eine Dicke von 60  $\mu\text{m}$  und eine Porosität von 85 % auf und es wurde gefunden, daß es sich dabei um ein poröses Material mit einer hohen Porosität handelte, das für die Verwendung als Umhüllungsma-  
5 terial für Koaxialkabel geeignet war.

### Vergleichsbeispiel 3

Auf die gleiche Weise wie in Beispiel 3 wurde eine poröse  
10 Folie hergestellt, jedoch mit der Ausnahme, daß 1000 g eines feinen hochmolekularen PTFE-Pulvers F-104, hergestellt von der Firma Daikin Industries, Ltd., als PTFE verwendet wurden. Als Ergebnis wies die so erhaltene poröse Folie unerwünschte Eigenschaften auf, wobei die Porosität nur 75  
15 % betrug.

### Beispiel 4

500 g eines feinen PTFE-Pulvers F-104, hergestellt von der  
20 Firma Daikin Industries, Ltd., wurden mit 500 g eines feinen PTFE-Pulvers CD-4, hergestellt von der Firma Asahi Glass Co., Ltd., gemischt und dieses Gemisch wurde mit 240 g Lösungsmittelnaphtha weiter gleichmäßig gemischt. Auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 wurde das resultierende  
25 Gemisch unter Druck vorgeformt, anschließend extrudiert und dann durch Auswalzen zu einer Folie mit einer Dicke von 0,37 mm geformt. Diese Folie wurde wärmegetrocknet um das Lösungsmittelnaphtha, zu entfernen, und dann wurde sie in Längsrichtung in einem Verstreckungsgrad von  
30 550 % (6,5-fach) in einer Atmosphäre von etwa 250°C verstreckt. Diese verstreckte Folie wurde 1 min lang auf etwa 500°C erhitzt, während sie im verstreckten Zustand gehalten wurde, wodurch die Folie sinterte.

35 Die so erhaltene poröse Folie wies einen durchschnittlichen Porendurchmesser von 20 bis 30  $\mu\text{m}$ , eine Porosität von 90 % und eine Dicke von 300  $\mu\text{m}$  auf.

Vergleichsbeispiel 4

Eine poröse Folie mit einer Dicke von 300  $\mu\text{m}$  wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, jedoch mit der Ausnahme, daß 1000 g eines feinen hochmolekularen PTFE-Pulvers F-104, hergestellt von der Firma Daikin Industries, Ltd., verwendet wurden. Die so erhaltene poröse Folie wies jedoch unerwünschte Eigenschaften auf, wobei die Porosität 81 % betrug und der durchschnittliche Porendurchmesser 5  $\mu\text{m}$  betrug.

Erfindungsgemäß kann ein poröses PTFE-Material mit einer hohen Porosität und einem verhältnismäßig großen durchschnittlichen Porendurchmesser erhalten werden durch kombinierte Verwendung von PTFE mit hohem Molekulargewicht und PTFE mit niedrigem Molekulargewicht.

Das erfindungsgemäße poröse PTFE-Material eignet sich als Filter mit einem geringen Druckverlust. Außerdem ist durch die Verwendung des erfindungsgemäßen porösen Materials mit einer hohen Porosität als Hüllenmaterial für Koaxialkabel die Übertragung mit ultrahoher Geschwindigkeit möglich. Ferner ist ein erfindungsgemäßes poröses Material, an dem beispielsweise ein Pigment in den Poren desselben fixiert worden ist, geeignet für die Verwendung als Hintergrundreflektor einer elektrochromen Anzeige. Aufgrund seiner Eigenschaften kann somit das erfindungsgemäße poröse PTFE-Material auf vielen Gebieten eingesetzt werden.

Die Erfindung wurde zwar vorstehend unter Bezugnahme auf spezifische Ausführungsformen derselben näher beschrieben, es ist jedoch für den Fachmann ohne weiteres ersichtlich, daß verschiedene Änderungen und Modifikationen durchgeführt werden können, ohne daß dadurch der Geist und Rahmen der vorliegenden Erfindung verlassen wird.

---

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Poröses Polytetrafluoroethylen-Material, das umfaßt  
5 ein Gemisch aus einem Polytetrafluoroethylen mit einem hohen Molekulargewicht mit einem zählendurchschnittlichen Molekulargewicht von 2 000 000 oder mehr und einem Polytetrafluoroethylen mit einem niedrigen Molekulargewicht mit  
10 einem zählendurchschnittlichen Molekulargewicht von 1 000 000 oder weniger, wobei das Material mindestens uniaxial verstreckt worden ist.
2. Poröses Polytetrafluoroethylen-Material nach Anspruch  
1, wobei das Polytetrafluoroethylen mit hohem Molekulargewicht ein zählendurchschnittliches Molekulargewicht von  
15 2 000 000 bis 20 000 000 und das Polytetrafluoroethylen mit niedrigem Molekulargewicht ein zählendurchschnittliches Molekulargewicht von 200 000 bis 1 000 000 aufweisen.
- 20 3. Poröses Polytetrafluoroethylen-Material nach Anspruch 1, worin das Gewichtsverhältnis zwischen dem Polytetrafluoroethylen mit niedrigem Molekulargewicht und dem Polytetrafluoroethylen mit hohem Molekulargewicht 90/10 bis 10/90 beträgt.
- 25 4. Poröses Polytetrafluoroethylen-Material nach Anspruch 3, worin das Gewichtsverhältnis zwischen dem Polytetrafluoroethylen mit niedrigem Molekulargewicht und dem Polytetrafluoroethylen mit hohem Molekulargewicht 85/15  
30 bis 20/80 beträgt.
5. Poröses Polytetrafluoroethylen-Material nach Anspruch 4, worin das Gewichtsverhältnis zwischen dem Polytetrafluoroethylen mit niedrigem Molekulargewicht und dem  
35 Polytetrafluoroethylen mit hohem Molekulargewicht 80/20 bis 30/70 beträgt.

6. Poröses Polytetrafluoroethylen-Material nach Anspruch 1, worin das Material eine Porosität von 80 % oder mehr und einen durchschnittlichen Porendurchmesser von 15  $\mu\text{m}$  oder mehr aufweist.
- 5 7. Poröses Polytetrafluoroethylen-Material nach Anspruch 6, worin das Material eine Porosität von 85 bis 90 % und einen durchschnittlichen Porendurchmesser von 20 bis 30  $\mu\text{m}$  aufweist.
- 10 8. Verfahren zur Herstellung eines porösen Polytetrafluoroethylen-Material, das die folgenden Stufen umfaßt:  
Formen eines Gemisches, das umfaßt ein feines Polytetrafluoroethylen-Pulver mit einem zählendurchschnittlichen Molekulargewicht von 2 000 000 oder mehr, ein feines Polytetrafluoroethylen-Pulver mit einem zählendurchschnittlichen Molekulargewicht von 1 000 000 oder weniger, und ein flüssiges Gleit- bzw. Schmiermittel zu einer vorgegebenen  
15 Gestalt;  
anschließendes mindestens uniaxiales Verstrecken des geformten Gemisches im ungesinterten Zustand; und  
nachfolgendes Wärmebehandeln des verstreckten Gemisches bei einer Temperatur nicht unterhalb des Schmelzpunktes  
20 von Polytetrafluoroethylen.
9. Verfahren nach Anspruch 8, worin das Polytetrafluoroethylen mit hohem Molekulargewicht ein zählendurchschnittliches Molekulargewicht von 2 000 000 bis 20 000  
30 000 hat und das Polytetrafluoroethylen mit niedrigem Molekulargewicht ein zählendurchschnittliches Molekulargewicht von 200 000 bis 1 000 000 hat.
10. Verfahren nach Anspruch 8, worin das Gewichtsverhältnis zwischen dem Polytetrafluoroethylen mit niedrigem Molekulargewicht und dem Polytetrafluoroethylen mit hohem Molekulargewicht 90/10 bis 10/90 beträgt.
- 35

11. Verfahren nach Anspruch 10, worin das Gewichtsver-  
hältnis zwischen dem Polytetrafluoroethylen mit niedrigem  
Molekulargewicht und dem Polytetrafluoroethylen mit hohem  
5 Molekulargewicht 85/15 bis 20/80 beträgt.

12. Verfahren nach Anspruch 11, worin das Gewichtsver-  
hältnis zwischen dem Polytetrafluoroethylen mit niedrigem  
Molekulargewicht und dem Polytetrafluoroethylen mit hohem  
10 Molekulargewicht 80/20 bis 30/70 beträgt.

13. Verfahren nach Anspruch 8, worin die Menge des flüs-  
sigen Gleit- bzw. Schmiermittels 15 bis 40 Gew.-Teile auf  
100 Gew.-Teile des Gesamtgewichtes von Polytetrafluoro-  
15 roethylen mit niedrigem Molekulargewicht und Polyte-  
trafluoroethylen mit hohem Molekulargewicht beträgt.

14. Verfahren nach Anspruch 13, worin die Menge des  
flüssigen Gleit- bzw. Schmiermittels 20 bis 30 Gew.-Teile  
20 auf 100 Gew.-Teile des Gesamtgewichtes von Polytetrafluoro-  
roethylen mit niedrigem Molekulargewicht und Polyte-  
trafluoroethylen mit hohem Molekulargewicht beträgt.